

PCT/JP 03/16756

25.12.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

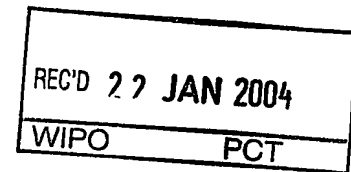
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 7 6 5 9 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 7 6 5 9 3]

出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社
Applicant(s):

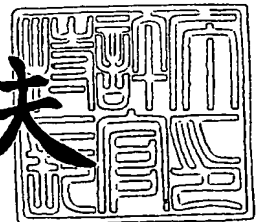


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 TT100447

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産
 株式会社 宇部研究所内

 【氏名】 平野 徹治

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産
 株式会社 宇部研究所内

 【氏名】 新井 竜哉

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産
 株式会社 宇部研究所内

 【氏名】 木内 政行

【特許出願人】

 【識別番号】 000000206

 【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

 【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012254

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ビスフェノール化合物

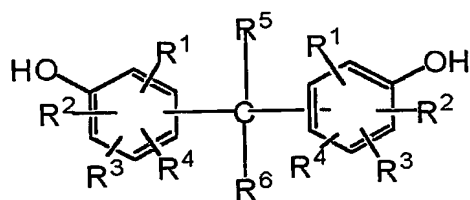
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学式 (1) で表されるビスフェノール化合物。

【化 1】

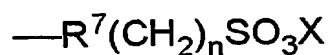
(1)



[ここで、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子あるいは炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、 R^5 と R^6 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、芳香族基、あるいは化学式 (2)

【化 2】

(2)



(ここで、 R^7 は、なし、あるいは芳香族基、 X は、水素原子、アルカリ金属を示し、 n は 1 ～ 12 の整数を示す。)

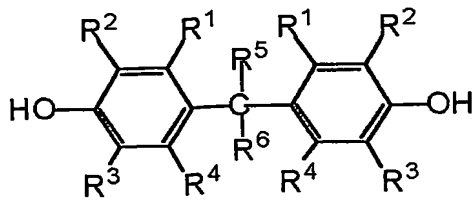
で表される構造であり、少なくとも R^5 と R^6 のどちらかは、化学式 (2) で表される構造である。]

【請求項 2】

化学式 (3) で表されるビスフェノール化合物。

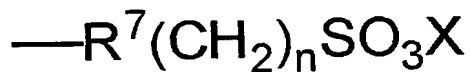
【化 3】

(3)



[ここで、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子あるいは炭素数1～3のアルキル基であり、 R^5 と R^6 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～6のアルキル基、芳香族基、あるいは化学式(4)

【化4】



(ここで、 R^7 は、なし、あるいは芳香族基、 X は、水素原子、アルカリ金属を示し、 n は1～12の整数を示す。)

で表される構造であり、少なくとも R^5 と R^6 のどちらかは、化学式(4)で表される構造である。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、本発明は、アルキルスルホン酸、および／または、そのアルカリ金属塩を有する新規なビスフェノール化合物に関する。特に、芳香族ポリエーテルスルホン、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエステル、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などからなる高分子電解質の原料として有用な新規なビスフェノール化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ビスフェノール化合物は、芳香族ポリエーテルスルホン、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエステル、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、フェノール樹

脂などの原料として使用されている。

【0003】

これらの高分子に、スルホン酸基を導入することによって高分子電解質となり、例えば、イオン交換樹脂、イオン交換膜、燃料電池用高分子電解質膜などの用途に用いられている。その多くは、芳香環に直接スルホン酸基が結合したものである。しかし、芳香環に直接結合したスルホン酸基は、飯田弘忠、「有機合成化学」、培風館、東京、1975年、p. 139（非特許文献1）などに記載されているように、水分存在下、酸性条件で容易にスルホン酸基が脱離する欠点を有している。

【0004】

例えば、特開2002-110174（特許文献）に、アルキルスルホン化されたポリエーテルスルホンやポリエーテルケトンなどが開示されているが、該当する高分子をアルキルスルホン化する（高分子反応）ことにより製造している。しかし、高分子反応は、反応が不均一になったり、反応の制御が困難であるなどの問題がある。したがって、前述のポリマーの原料となるアルキルスルホン基を有する2価のフェノール化合物が求められていた。

【0005】

【特許文献1】

特開2002-110174号公報

【非特許文献1】

「有機合成化学」、培風館、東京、1975年、p. 139

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、芳香族ポリエーテルスルホン、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエステル、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などからなる高分子電解質の原料として使用できるアルキルスルホン酸、および／または、そのアルカリ金属塩を有する新規なビスフェノール化合物を提供することである。

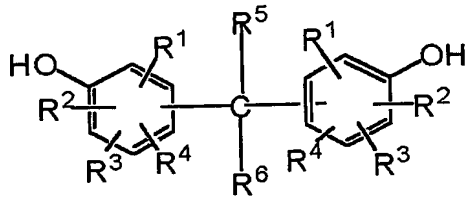
【0007】

【問題を解決するための手段】

本発明は、化学式（１）で表される構造を有することを特徴とするビスフェノール化合物に関する。

【化５】

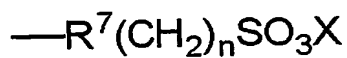
(1)



[ここで、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子あるいは炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、 R^5 と R^6 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、芳香族基、あるいは化学式（２）

【化６】

(2)



(ここで、 R^7 は、なし、あるいは芳香族基、 X は、水素原子、アルカリ金属を示し、 n は 1 ～ 12 の整数を示す。)

で表される構造であり、少なくとも R^5 と R^6 のどちらかは、化学式（２）で表される構造である。]

【０００８】

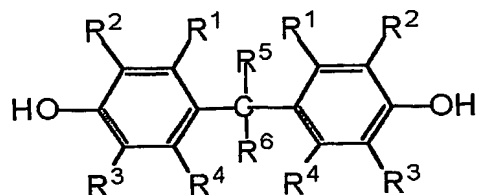
また、本発明においては、

化学式（３）で表される構造を有することを特徴とするビスフェノール化合物に

関する。

【化 7】

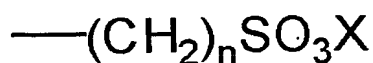
(3)



[ここで、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子あるいは炭素数1～3のアルキル基であり、 R^5 と R^6 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～6のアルキル基、芳香族基、あるいは化学式(4)

【化 8】

(4)



(ここで、Xは、水素原子、アルカリ金属を示し、nは1～12の整数を示す。)で表される構造であり、少なくとも R^5 と R^6 のどちらかは、化学式(4)で表される構造である。]

【0009】

【発明の実施の形態】

本研究者らは前述の問題について鋭意検討を重ねた結果、アルキルスルホン酸基および／またはそのアルカリ金属塩を有するビスフェノール化合物を新規に合成することにより、本発明に到達した。

【0010】

本発明の新規なビスフェノール化合物は、上記化学式(1)で表される。

【0011】

上記化学式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ は、好ましくは、水素または CH_3 であり、特に水素が好ましい。

R^5 と R^6 は、 CH_3 、フェニル基または、化学式(2)で表される構造が好ましい。(ただし、少なくとも R^5 と R^6 のどちらかは、化学式(2)で表される構造である。)

R^7 は、なしが好ましい。

Xは、水素、または、Na、Kなどのアルカリ金属が好ましい。

【0012】

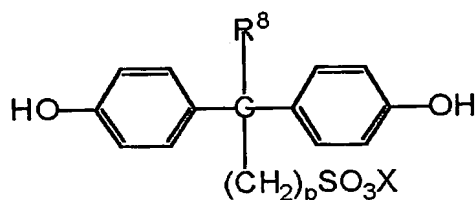
本発明においては、さらに、上記化学式(3)で表される化合物が好ましい。

特に、具体的な化合物として、化学式(5)または化学式(6)で表されるものが好ましい。

【0013】

【化9】

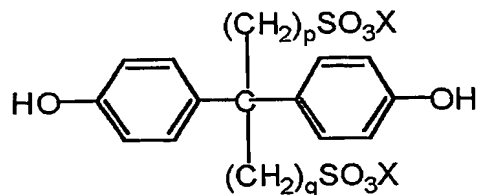
(5)



[ここで、 R^8 は、 CH_3 あるいはフェニル基であり、pは、1～12の整数である]
または、

【化10】

(6)



[ここで、pおよびqは、独立して1～12の整数である]

【0014】

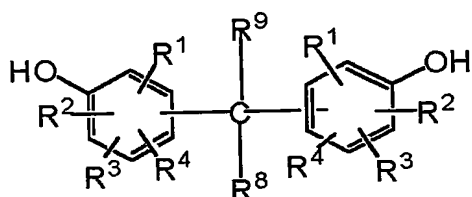
次に、本発明のビスフェノール化合物の製造方法について、説明する。

【0015】

本発明のアルキルスルホン酸基および／またはそのアルカリ金属塩を有するビスフェノール化合物は、化学式（7）

【化11】

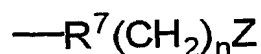
（7）



[ここで、R¹～R⁴は、それぞれ独立して水素原子あるいは炭素数1～3のアルキル基であり、R⁵とR⁶は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～6のアルキル基、芳香族基、あるいは化学式（8）

【化12】

（8）



（ここで、R⁷は、なし、あるいは芳香族基を、Zは、ハロゲン原子を、nは1～12の整数を示す。）

で表される構造であり、少なくともR⁸とR⁹のどちらかは、化学式（8）で表される構造である。]

で表されるハロゲン化ビスフェノール化合物のハロゲン基をスルホン化することによって合成される。

【0016】

前述の化学式(7)で表されるハロゲン化ビスフェノール化合物は、ビスフェノールAに代表される既存のビスフェノール類の合成方法を用いて合成することができ、例えば、米国特許6,353,079などに記載されているように、ハロゲン化ケトンあるいはアルデヒド化合物と1価のフェノール化合物とから、酸触媒、必要ならば助触媒の存在下に合成される。

【0017】

本発明で、化学式(7)で表されるハロゲン化ビスフェノール化合物の合成に用いられるハロゲン化ケトンあるいはアルデヒド化合物は、その分子に1つのケトン基あるいはアルデヒド基と、少なくとも1つ以上のアルキル基に結合したハロゲン基とを有するものである。具体的には、クロロアセトアルデヒド、クロロアセトン、4-クロロ-2-ブタノン、3-クロロ-2-ブタノン、1-クロロ-3-ペンタノン、5-クロロ-2-ペンタノン、1-クロロ-5-ヘキサノン、1-クロロ-3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-クロロアセトフェノン、4-クロロブチロフェノン、2-クロロ-4'-フルオロアセトフェノン、4-クロロ-4'-フルオロブチロフェノン、3-クロロ-4'-フルオロプロピオフェノン、4-クロロ-4'-メトキシブチロフェノン、3-クロロプロピオフェノン、2-ブロモアセトフェノン、2-ブロモ-4'-クロロアセトフェノン、4'-ブロモ-3-クロロプロピオフェノン、4'-ブロモ-4-クロロブチロフェノン、2-ブロモ-2',4'-ジメトキシアセトフェノン、2-ブロモ-2',5'-ジメトキシアセトフェノン、2-ブロモ-4'-フルオロアセトフェノン、2-ブロモイソブチロフェノン、2-ブロモ-2'-メトキシアセトフェノン、2-ブロモ-3'-メトキシアセトフェノン、2-ブロモ-4'-メトキシアセトフェノン、2-ブロモ-4'-メチルアセトフェノン、4-(ブロモメチル)ベンゾフェノン、2-ブロモ-4'-フェニルアセトフェノン、1-ブロモピナロン、2-ブロモプロピオフェノン、4-(クロロアセチル)カテコール、2-クロロプロピオフェノン、3-クロロプロピオフェノン、1,3-ジクロロ-2-プロパノン、等をあげることができる。

【0018】

本発明で、化学式(7)で表されるハロゲン化ビスフェノール化合物の合成に

用いられる1価のフェノール化合物としては、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2-エチルフェノール、3-エチルフェノール、4-エチルフェノール、2-プロピルフェノール、4-プロピルフェノール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、2,3,6-トリメチルフェノール、などの無置換または置換フェノールをあげることができる。反応性、入手のし易さ、あるいは、本発明のビスフェノールを原料とする高分子合成時の反応性から、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノールが好ましい。

【0019】

前述のハロゲン化ケトン化合物と1価のフェノール化合物との反応において、その使用割合については特に制限はないが、生成するビスフェノール化合物の精製の容易さや経済性などの点から、未反応のハロゲン化ケトン化合物の量は出来るだけ少ないことが望ましく、したがって、1価のフェノール化合物を化学量論的量よりも過剰に用いるのが有利であり、ハロゲン化ケトン化合物1モル当たり、3～200モル、好ましくは5～150モルの1価のフェノール化合物が用いられる。

【0020】

反応温度は、通常30～150℃、好ましくは35～110℃の範囲であり、反応温度が30℃未満では反応速度が遅く、また、場合により、固化することがあることから好ましくない。一方、150℃を超えると反応制御が困難となり、副反応物が多くなることから好ましくない。1価のフェノール化合物が溶媒として働くことから、通常、他の溶媒は必要としない。

【0021】

酸触媒としては、塩酸、硫酸、アルキルスルホン酸、芳香族スルホン酸、また、スルホン化スチレンージビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノールホルムアルデヒドスルホン酸樹脂、ベンゼンホルムアル

デヒドースルホン酸樹脂、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂などのスルホン酸型イオン交換樹脂などを用いることができ、酸触媒の使用量は、一般に前述のハロゲン化ケトン化合物に対して、0.05～30モル%、好ましくは、0.1～25モル%の範囲である。

【0022】

必要ならば用いられるメルカプタン類は、分子内にSH基を有するものであり、アルキルメルカプタンや、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基などの置換基一種以上を有するアルキルメルカプタン類、例えばメルカプトカルボン酸、アミノアルカンチオール、メルカプトアルコールなどを用いることができる。このようなメルカプタン類の例としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、チオグリコール酸、 β -メルカプトプロピオン酸などのチオカルボン酸、2-アミノエタンチオール、2,2-ジメチルチアゾリジンなどのアミノアルカンチオール、メルカプトエタノールなどのメルカプトアルコールなどが挙げられる。また、これらのメルカプタン類は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのメルカプタン類の使用量は、一般に前述のハロゲン化ケトン化合物に対して、0.1～30モル%、好ましくは、0.15～25モル%の範囲である。また、酸触媒と助触媒を兼ねたものとして、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸のようなメルカプトスルホン酸類を用いることもできる。

【0023】

合成されたハロゲン化ビスフェノール化合物は、必要に応じて、溶媒洗浄、抽出、カラム分別などを行うことによって精製することができる。

【0024】

本発明において、前述の化学式(5)で表されるハロゲン化ビスフェノール化合物のハロゲン基のスルホン化は、ハロゲン化ビスフェノール化合物のハロゲン基に対し、1～10倍モル、好ましくは、1.1～5倍モルの亜硫酸ナトリウム、あるいは、亜硫酸カリウムと、溶媒還流下、0.5～72時間反応させることにより達成できる。この時用いられる溶媒としては、水、あるいは、水/アセト

ン混合溶媒が好ましい。水／アセトン混合溶媒を使用する時のアセトン使用量は、0.5～60重量%であり、好ましくは、1～50重量%である。

【0025】

合成されたアルキルスルホン化ビスフェノール化合物アルキル金属塩は、必要に応じて、溶媒洗浄、抽出、カラム分別などを行うことによって精製することができる。また、前述の酸触媒、あるいは、その水溶液などによって処理することにより、アルカリ金属を除去し、スルホン酸に置換することができる。

【0026】

本発明の、アルキルスルホン化ビスフェノール化合物アルキル金属塩を用いて、例えば、

アルキルスルホン化芳香族ポリエーテルスルホンを合成することができる。（参考例1を参照）

【0027】

【実施例】

以下、実施例および参考例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例および参考例における各測定は以下のように行った。

【0028】

<ガスクロマトグラフィー質量分析（GC-MS）>

島津製作所製GC-MS QP1000を用いて、カラム：Ultra ALLOY+
-1 0.5 μ m 0.5 ϕ \times 15m、カラム温度：70～320℃ 10℃/分
、キャリアーガス：He 25mL/分、イオン化法：EI法、の条件で測定した。
。

【0029】

<イオン伝導度>

恒温恒湿機中で、2mmの間隔で白金線が取り付けられ、その間にスリットを設けてあるテフロン板と、通常のテフロン板の間に5mm幅のフィルムを挟み、50℃、90%RHで、日置電機（株）製3532 LCRハイテスタを用いて、複素インピーダンス測定によりイオン伝導度を求めた。

【0030】

[実施例 1]

<2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-クロロペンタンの合成>

5-クロロ-2-ペンタノン 2.4. 11g (0. 2 モル) とフェノール 11. 8. 2g (2 モル) および 3-メルカプトプロパンスルホン酸 6. 25g (0. 04 モル) を、冷却管と窒素導入管付きのフラスコに入れ、38~42℃で18時間、窒素気流下、マグネチックスターラーで攪拌した。反応後、得られた溶液を、多量の蒸留水で、2回洗浄した。有機層を、炭酸ナトリウム水溶液(2重量%) 1Lで洗浄、さらに、蒸留水で2回洗浄した後、室温で減圧乾燥した。得られた固形分を、酢酸エチルで抽出し、室温で減圧乾燥した。得られた固体の12gを、カラムクロマト(ワコーゲルC-200(和光純薬工業)、移動相:クロロホルム)で精製し、室温で減圧乾燥して、透明な固体を得た。得られたものの¹H-NMRスペクトル(溶媒:クロロホルム、内部標準:TMS)では、1. 5~1. 6 ppm(メチル基とメチン基横のメチレン基)、2. 1~2. 2 ppm(メチレン基に挿まれたメチレン基)、3. 4~3. 5 ppm(塩素原子横のメチレン基)、4. 7 ppm(水酸基)、6. 6~6. 8 ppm、7. 0~7. 1 ppm(フェニル基)のシグナルが観察され、各シグナルの積分強度比は、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-クロロペンタンに一致した。また、GC-MSでは、単一のピークが観察され、その分子量が、290であった。このことは、得られたものが、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-クロロペンタンであり、その純度(GC測定)は100%であることを示す。

【0031】

<2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタンスルホン酸ナトリウムの合成>

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-クロロペンタン 7. 27g (0. 025 モル)、亜硫酸ナトリウム 4. 73g (0. 038 モル)、蒸留水 100gを冷却管付きのフラスコに入れ、マグネチックスターラーで攪拌しながら、18時間還流した。得られた水溶液をろ過して、生成した粘稠物を除去し、酢酸エチルで洗浄後、水層を減圧乾燥した。得られた固体を、ブタノールに溶解し、不溶分をろ別した後、蒸留水で抽出した。水層を、酢酸エチルで洗浄後、減圧乾

燥した。得られた固体をイソプロパノールに溶解し、多量の酢酸エチルを添加して、白色固体（7.1g、収率80%）を析出させた。得られた固体の¹H-NMRスペクトル（溶媒：重水、内部標準：TMS）では、1.5～1.6ppm（メチル基とメチン基横のメチレン基）、2.1～2.2ppm（メチレン基に挿まれたメチレン基）、2.8～2.9ppm（スルホン酸基横のメチレン基）、6.8～6.9ppm、7.1～7.2ppm（フェニル基）のシグナルが観察され、各シグナルの積分強度比は、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタンスルホン酸に一致した。また、元素分析では、ナトリウムの含有量は6.63%（理論：6.41%）であった。このことは、得られたものが、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタンスルホン酸ナトリウムであることを示す。

【0032】

〔参考例1〕 アルキルスルホン化芳香族ポリエーテルスルホンの合成

実施例1で得られた2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタンスルホン酸ナトリウム3.58g（0.01mol）、ビス（4-フルオロフェニル）スルホン2.54g（0.01mol）、炭酸カリウム2.07g（0.015mol）、ジメチルスルホキシド30g、トルエン20gを攪拌機、冷却管付き水分定量器、窒素導入管付きのフラスコに入れ、窒素気流下、145～150℃で、4時間環流した。水の流出が終了したことを確認した後、トルエンを除去し、175℃に昇温し、18時間保持した。得られた粘稠液をろ過し、固形分を除去した後、多量の水に投入して、固体を析出させた。得られた固体をろ別、乾燥後、20重量%となるように、N,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、その溶液をガラス板に流延、150℃で乾燥後、ガラス板からはく離して透明なフィルムを得た。得られたフィルムは、180度に折り曲げても割れることなく、十分な強度を保持していた。また、このフィルムのイオン伝導度は、 $2.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。このことは、実施例1で合成した2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタンスルホン酸ナトリウムが、高分子電解質の合成に有用であることを示す。

【0033】

【発明の効果】

芳香族ポリエーテルスルホン、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエステル、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などからなる高分子電解質の原料として使用できるアルキルスルホン酸、および／または、そのアルカリ金属塩を有する新規なビスフェノール化合物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 芳香族ポリエーテルスルホン、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエステル、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などからなる高分子電解質の原料として使用できるアルキルスルホン酸、および／または、そのアルカリ金属塩を有する新規なビスフェノール化合物を提供することを目的とする。

【解決手段】 特定の構造単位を有し、アルキルスルホン酸、および／または、そのアルカリ金属塩を有する新規なビスフェノール化合物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 7 6 5 9 3
受付番号	5 0 2 0 1 9 7 2 8 2 8
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 1 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年12月26日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-376593

出願人履歴情報

識別番号

[000000206]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串1978番地の96

氏 名

宇部興産株式会社